



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift DE 198 15 275 A 1

21 Aktenzeichen: 198 15 275.2
22 Anmeldetag: 6. 4. 98
43 Offenlegungstag: 7. 10. 99

51 Int. Cl.⁶:
C 07 F 15/00
C 07 C 6/04
C 07 B 61/00
C 07 F 17/00
C 07 C 2/04
C 07 C 67/343
C 08 F 4/80
C 08 F 2/60
C 08 F 36/02

DE 198 15 275 A 1

71 Anmelder:

Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG,
65929 Frankfurt, DE

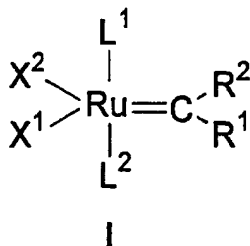
72 Erfinder:

Herrmann, Wolfgang Anton, Prof. Dr., 85354
Freising, DE; Schattenmann, Wolfgang, Dr., 81677
München, DE; Weskamp, Thomas, 80805 München,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Alkylidenkomplexe des Rutheniums mit N-heterozyklischen Carbenliganden und deren Verwendung als hochaktive, selektive Katalysatoren für die Olefin-Metathese

57 Die Erfindung betrifft eine Komplexverbindung des Rutheniums der allgemeinen Strukturformel I,



aus acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und aus cyclischen Olefinen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen durch Olefin-Metathese-Reaktion in Gegenwart mindestens eines Katalysators, wobei eine derartige Komplexverbindung als Katalysator eingesetzt wird und wobei R¹, R², R³ und R⁴ für Wasserstoff oder/und Kohlenwasserstoffgruppen.

in der X¹ und X² gleich oder verschieden voneinander einen anionischen Liganden bedeuten, in der R¹ und R² gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, aber auch einen Zyklus aufweisen können, in der R¹ und R² für Wasserstoff oder/und für eine Kohlenwasserstoffgruppe stehen, in der der Ligand L¹ ein N-heterozyklisches Carben ist und in der der Ligand L² ein neutraler Elektronendonator ist, insbesondere ein N-heterozyklisches Carben oder ein Amin, Imin, Phosphan, Phosphit, Stibin, Arsin, Carbonylverbindung, Carboxylverbindung, Nitril, Alkohol, Ether, Thiol oder Thioether, wobei R¹, R², R³ und R⁴ für Wasserstoff oder/und für Kohlenwasserstoffgruppen stehen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und von cyclischen Olefinen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen

DE 198 15 275 A 1

Die Erfindung betrifft Alkylidenkomplexverbindungen des Rutheniums mit N-heterozyklischen Carbenliganden und ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch Olefin-Metathese aus acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und aus cyclischen Olefinen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen, wobei mindestens eine dieser Alkylidenkomplexverbindungen als Katalysator eingesetzt wird.

Übergangsmetallkatalysierte C-C-Verknüpfungen gehören zu den wichtigsten Reaktionen der organischen Synthesechemie. In diesem Zusammenhang stellt die Olefin-Metathese einen wesentlichen Bestandteil dar, da mittels dieser Reaktion nebenproduktfrei Olefine synthetisiert werden können. Die Olefin-Metathese besitzt dabei nicht nur hohes Potential auf dem Sektor der präparativen, organischen Synthese (RCM, Ethenolyse, Metathese acyclischer Olefine), sondern auch in der Polymerchemie (ROMP, ADMET, Alkinpolymerisation). Seit ihrer Entdeckung in den 50er Jahren konnten mehrere großtechnische Prozesse realisiert werden. Dennoch avancierte die Olefin-Metathese erst in jüngster Zeit durch die Entdeckung neuer Katalysatoren zu einer breit anwendbaren Synthesemethode (J. C. Mol in: B. Cornils, W. A. Herrmann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, VCH, Weinheim, 1996, S. 318–332; M. Schuster, S. Blechert, Angew. Chem. 1997, 109, 2124–2144; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 2036–2056).

Zahlreiche, grundlegende Arbeiten haben wesentlich zum Verständnis dieser Übergangsmetallkatalysierten Reaktion beigetragen, bei der ein Austausch von Alkylideneinheiten zwischen Olefinen erfolgt. Der allgemein akzeptierte Mechanismus beinhaltet Metallalkylidenkomplexe als aktive Spezies. Diese reagieren mit Olefinen zu Metallacyclobutanintermediaten, die unter Cycloreversion wieder Olefine und Alkylidenkomplexe generieren. Die Isolierung von metatheseaktiven Alkyliden- und Metallacyclobutankomplexen untermauert diese mechanistischen Vorstellungen.

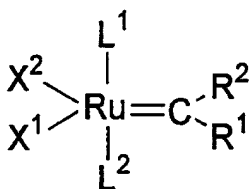
Zahlreiche Beispiele finden sich vor allem in der Komplexchemie des Molybdäns und Wolframs. Speziell durch Arbeiten von Schrock wurden wohldefinierte Alkylidenkomplexe erhalten, die in ihrer Reaktivität kontrollierbar sind (J. S. Murdzek, R. R. Schrock, Organometallics 1987, 6, 1373–1374). Die Einführung einer chiralen Ligandsphäre an diesen Komplexen ermöglichte die Synthese von Polymeren mit hoher Taktizität (K. M. Totland, T. J. Boyd, G. C. Lavoie, W. M. Davis R. R. Schrock, Macromolecules 1996, 29, 6114–6125). Chirale Komplexe gleichen Strukturtyps wurden auch in der Ringschluß-Metathese mit Erfolg eingesetzt (O. Fujimura, F. J. d. I. Mata, R. H. Grubbs, Organometallics 1996, 15, 1865–1871). Nachteilig stellt sich jedoch die hohe Empfindlichkeit gegenüber funktionellen Gruppen, Luft und Wasser heraus.

In jüngster Zeit haben sich phosphanhaltige Komplexsysteme des Rutheniums etabliert (R. H. Grubbs, S. T. Nguyen, L. K. Johnson, M. A. Hillmyer, G. C. Fu, WO 96/04289, 1994; P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, Angew. Chem., 1995, 107, 2179–2181; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2039–2041). Aufgrund des elektronenreichen, "weichen" Charakters später Übergangsmetalle besitzen diese Komplexe eine hohe Toleranz gegenüber harten, funktionellen Gruppen. Dies wird beispielsweise durch ihren Einsatz in der Naturstoffchemie (RCM von Dienen) demonstriert (Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, Angew. Chem. 1997, 109, 170–172; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 166–168; D. Meng, P. Bertinato, A. Balog, D. S. Su, T. Kamenecka, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 2733–2734; D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, Angew. Chem. 1997, 109, 543–544; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 523–524; A. Fürstner, K. Langemann, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 9130–9136).

Die Variationsbreite der verwendeten Phosphanliganden ist jedoch aufgrund sterischer und elektronischer Faktoren sehr begrenzt. Lediglich stark basische, sterisch anspruchsvolle Alkylphosphane wie Tricyclohexyl-, Triisopropyl- und Tricyclopentylphosphan eignen sich für die Metathese acyclischer Olefine und wenig gespannter Ringsysteme. Demnach sind diese Katalysatoren nicht in ihrer Reaktivität einstellbar. Auch chirale Komplexe dieses Strukturtyps konnten nicht realisiert werden.

Aus diesen Gründen bestand die Aufgabe, maßgeschneiderte Metathesekatalysatoren zu entwickeln, die sich neben hoher Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen durch eine variable Ligandensphäre auszeichnen und die eine Feineinstellung des Katalysators für spezielle Eigenschaften unterschiedlicher Olefine ermöglichen. Ferner bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen bereitzustellen, bei dem die Reaktivität einstellbar ist und chirale Komplexe realisiert werden können.

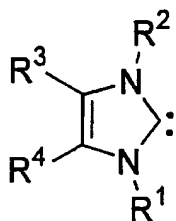
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Komplexverbindung des Rutheniums der allgemeinen Strukturformel I,



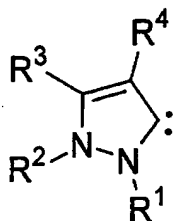
in der X^1 und X^2 gleich oder verschieden voneinander einen anionischen Liganden bedeuten, in der R^1 und R^2 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, aber auch einen Cyclus aufweisen können, in der R^1 und R^2 für Wasserstoff oder/und für eine Kohlenwasserstoffgruppe stehen,

wobei die Kohlenwasserstoffgruppen gleich oder unabhängig voneinander verschieden aus geradkettigen, verzweigten, cyclischen oder/und nicht cyclischen Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkinyresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Silylresten bestehen,

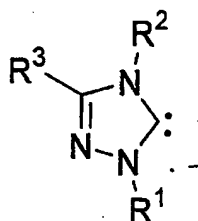
wobei in den Kohlenwasserstoff- oder/und Silylgruppen die Wasserstoffatome teilweise oder gänzlich durch eine Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Metallocenyl-, Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio- oder/und Sulfonylgruppe einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt sein können,
in der der Ligand L^1 ein N-heterozyklisches Carben der allgemeinen Formeln II–V ist und in der der Ligand L^2 ein neu- 5
traler Elektronendonator ist, insbesondere ein N-heterozyklisches Carben der allgemeinen Formeln II–V oder ein Amin, Imin, Phosphan, Phosphit, Stibin, Arsin, Carbonylverbindung, Carboxylverbindung, Nitril, Alkohol, Ether, Thiol oder Thioether,



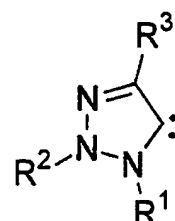
II



III



IV



V

wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 in den Formeln II, III, IV und V gleich oder verschieden für Wasserstoff oder/und für Kohlen- 25
wasserstoffgruppen stehen,

wobei die Kohlenwasserstoffgruppen aus gleichen oder verschiedenen, cyclischen, nicht cyclischen, geradkettigen oder/ 25
und verzweigten Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkynylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und Arylresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen be-
stehen, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch funktionelle Gruppen ersetzt sein kann, und wobei
gegebenenfalls R^3 und R^4 für Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio- oder/ 30
und Sulfonylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden stehen kann.

Die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen sind hochaktive Katalysatoren für die Olefin-Metathese. Sie sind be-
sonders kostengünstig. Die Olefin-Metathese mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnet sich neben einer hohen
Toleranz gegenüber unterschiedlichsten funktionellen Gruppen auch durch ihre Variationsvielfalt in der Ligandensphäre
aus. Durch Variation der präparativ einfach zugänglichen N-heterozyklischen Carbenliganden können Aktivität und Se- 35
lektivität gezielt gesteuert, und darüber hinaus kann Chiralität auf einfache Art und Weise eingeführt werden.

Vorzugsweise sind die an ionischen Liganden X^1 und X^2 der erfindungsgemäßen Komplexverbindung gleich oder ver-
schieden Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, perhalogeniertes Tetraphenylborat, Tetrahalogenoborat Hexa-
halogenophosphat, Hexahalogenoantimonat, Trihalogenomethansulfonat, Alkoxid, Carboxylat, Tetrahalogenoaluminat,
Tetracarbonyl-Cobaltat, Hexahalogenoferrat(III), Tetrahalogenoferrat(III) oder/und Tetrahalogenopalladat(II), wobei 40
Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, perfluoriertes Tetraphenylborat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat,
Hexafluoroantimonat, Trifluormethansulfonat, Alkoxid, Carboxylat, Tetrachloroaluminat, Tetracarbonyl-Cobaltat, He-
xafluoroferrat(III), Tetrachloroferrat(III) oder/und Tetrachloropalladat(II) bevorzugt sind und wobei unter den Pseudoha-
logeniden Cyanid, Rhodanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat und Isothiocyanat bevorzugt sind.

In den allgemeinen Formeln II, III, IV und V kann der Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffgruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4
teilweise oder gänzlich durch Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, 45
Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander
verschieden ersetzt sein. In diesen Formeln kann R^3 und R^4 ein anneliertes Ringsystem darstellen.

Die Liganden L^1 und L^2 der Komplexverbindung der allgemeinen Strukturformel I können einen Chelatliganden der
allgemeinen Formel VI 50



VI

ausbilden, wobei die mit Y bezeichneten Brückenglieder aus cyclischen, nicht cyclischen, geradkettigen oder/und ver- 55
zweigten Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 1 bis 50 Koh-
lenstoffatomen, Alkynylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylenresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Metal-
locenyl-, Borylen- und Silylenresten bestehen können, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch Al- 60
kyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Metallocenyl-, Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-,
Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio- oder/und Sulfonylgruppen, bevorzugt durch Alkyl-, Aryl- oder/und Metallocenyl-
gruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden substituiert sein kann.

Vorzugsweise weisen die Alkylreste, Alkenylreste, Alkynylreste bzw. die Alkylreste, Alkenylreste, Alkynylreste- 65
in den Formeln I bis VII 1 bis 20 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatome, auf.

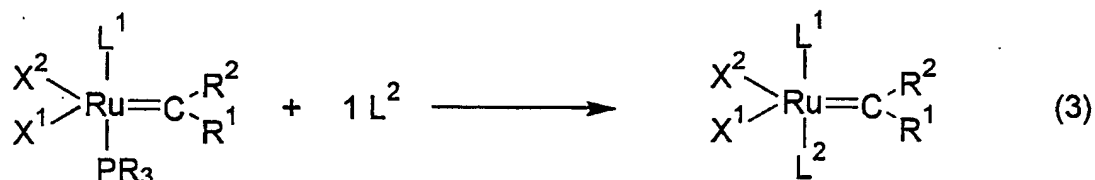
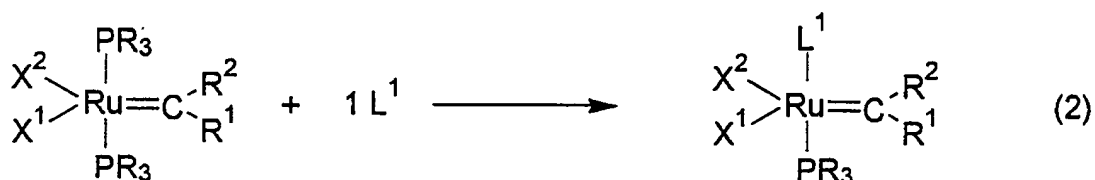
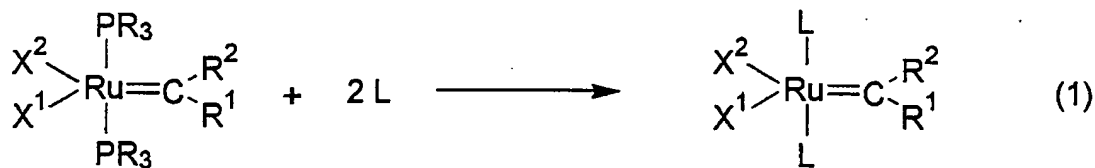
Die Liganden der allgemeinen Formeln II, III, IV, V oder/und VI können zentrale, axiale oder/und planare Chiralität
aufweisen.

In der allgemeinen Strukturformel I der Komplexverbindung stehen R^1 bis R^2 bevorzugt für Wasserstoff, substituierte

oder/und nichtsubstituierte Alkyl-, Alkenyl- oder/und Arylreste, X^1 und X^2 bevorzugt für Halogenid-, Alkoxid- oder/und Carboxylationen sind und L und L^2 bevorzugt für ein N-heterozyklisches Carben der allgemeinen Formel II.

Die Synthese der Komplexe erfolgt üblicherweise durch Ligandensubstitution entsprechender Phosphankomplexe. Diese können entsprechend Reaktionsgleichung (1) selektiv zweifach oder entsprechend Reaktionsgleichung (2) einfach substituiert werden. Im Fall der einfachen Substitution kann das zweite Phosphan selektiv durch einen anderen Elektrophilendonator, z. B. Pyridin, Phosphan, N-Heterozyklencarben, Phosphit, Stibin, Arsin substituiert werden entsprechend Reaktionsgleichung (3).

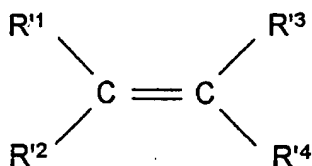
Insbesondere gelingt auf diesem Weg die erstmalige Darstellung von chiralen, metatheseaktiven Katalysatoren auf Rutheniumbasis (Komplexbeispiele 2 und 3).



Die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen erweisen sich als äußerst effiziente Katalysatoren in der Olefin-Metathese. Die ausgezeichnete Metatheseaktivität wird durch mehrere Beispiele verschiedener metathetischer Reaktionen in den Beispielen demonstriert.

Deshalb umfaßt diese Erfindung auch die Verfahren aller Olefin-Metathese-Reaktionen wie Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP), Metathese acyclischer Olefine, Ethenolyse, Ringschlußmetathese (RCM), acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) und Depolymerisation olefinischer Polymere. Die hohe Stabilität und Toleranz der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen gegenüber funktionellen Gruppen, insbesondere Gruppen von Alkoholen, Aminen, Thiolen, Ketonen, Aldehyden, Carbonsäuren, Estern, Amidinen, Ethern, Silanen, Sulfiden und Halogenen erlaubt die Anwesenheit derartiger funktioneller Gruppen während der Metathesereaktion.

Die Aufgabe wird ferner durch ein Verfahren zur Herstellung von acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und von cyclischen Olefinen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen jeweils entsprechend der allgemeinen Formel VII



VII

aus acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und aus cyclischen Olefinen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen jeweils entsprechend der allgemeinen Formel VII durch Olefin-Metathese-Reaktion in Gegenwart mindestens eines Katalysators gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7 eingesetzt wird und daß $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ und $R^{4'}$ in der allgemeinen Formel VII für Wasserstoff oder/und Kohlenwasserstoffgruppen stehen,

wobei die Kohlenwasserstoffgruppe aus gleich oder unabhängig voneinander verschiedenen geradkettigen, verzweigten, cyclischen oder/und nicht cyclischen Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenyl-

resten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkynylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Metallocenyl- oder/und Silylresten besteht, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch eine funktionelle Gruppe ersetzt sein kann, wobei gegebenenfalls R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden stehen.

Vorzugsweise sind in den eingesetzten oder/und in den herzustellenden Olefinen eine oder/und mehrere Doppelbindungen enthalten. Insbesondere bilden R^1 , R^2 , R^3 und R^4 in den Olefinen der allgemeinen Formel VII paarweise, einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden einen Cyclus aus. Vorzugsweise ist in den Olefinen der allgemeinen Formel VII der Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffgruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 teilweise oder gänzlich durch Halogen-, Silyl-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Prozeß mit oder ohne Lösungsmittel, jedoch vorzugsweise mit organischen Lösungsmitteln, durchgeführt werden. Vorzugsweise kann das erfindungsgemäße Verfahren unter Zusatz einer Brönstedt-Säure, vorzugsweise von HCl, HBr, HI, HBF₄, HPF₆ oder/und Trifluoressigsäure, oder/und unter Zusatz einer Lewis-Säure, vorzugsweise von BF₃, AlCl₃ oder/und ZnI₂, durchgeführt werden.

Damit wird es erstmals überraschenderweise möglich, die verschiedensten Olefine individuell auf unterschiedliche Eigenschaften aufgrund geringer Variation der Katalysebedingungen oder/und der Katalysatoren maßzuschneidern, da das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Olefinen eine unerwartet hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweist.

Beispiele

Die folgenden Beispiele belegen die Erfindung, schränken sie aber nicht in ihrer Breite ein.

1) Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexverbindung

Allgemeine Arbeitsvorschrift

1 mmol (PPh₃)₂Cl₂Ru(=CHPh) wurden in 20 ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 2.2 equiv des entsprechenden Imidazolin-2-ylidens in 5 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wurde 45 min bei Raumtemperatur RT gerührt, anschließend auf ca. 2 ml eingengt, und das Rohprodukt wurde mit 25 ml Pentan ausgefällt. Das Rohprodukt wurde mehrmals in 2 ml Toluol aufgenommen und mit 25 ml Pentan ausgefällt. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert, die Lösung zur Trockene eingengt, mit Pentan zweimal gewaschen und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Zur Charakterisierung werden größtenteils die Daten von Tieftemperatur-NMR-Spektren angegeben, da die Spektren bei Raumtemperatur aufgrund dynamischer Effekte teilweise nicht die gesamte Information enthalten.

Nach der angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift werden folgende Verbindungen dargestellt:

1a) Benzyliden-dichloro-bis(1,3-diisopropylimidazolin-2-yliden)-ruthenium – Komplexverbindung 1

Ausbeute: 487 mg (0.86 mmol = 86% der Theorie)
Elementaranalyse EA für C₂₅H₃₈Cl₂N₄Ru (566.58):
gefunden:
C 53.21; H 6.83; N 9.94;
berechnet:
C 53.00; H 6.76; N 9.89.

¹H-NMR (CD₂Cl₂/200 K): δ 20.33 (1H, s, Ru=CH), 8.25 (2H, d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, o-H von C₆H₅), 7.63 (1H, t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, p-H von C₆H₅), 7.34 (2H, t, m-H von C₆H₅, ³J_{HH} = 7.6 Hz), 7.15 (2H, br, NCH), 7.03 (2H, br, NCH), 5.97 (2H, spt, ³J_{HH} = 6.4 Hz, NCHMe₂), 3.73 (2H, spt, ³J_{HH} = 6.4 Hz, NCHMe₂), 1.64 (12H, d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, NCHMe₂), 1.11 (6H, d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, NCHMe₂), 0.75 (6H, d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, NCHMe₂).
¹³C-NMR (CD₂Cl₂/200 K): δ 295.6 (Ru=CH), 183.5 (NCN), 151.6 (ipso-C von C₆H₅), 129.5, 128.6 und 128.1 (o-C, m-C und p-C von C₆H₅), 118.1 und 117.2 (NCH), 52.1 und 50.1 (NCHMe₂), 24.5, 23.8, 23.8 und 22.4 (NCHMe₂).

1b) Benzyliden-dichloro-bis(1,3-di-((R)-1'-phenylethyl)imidazolin-2-yliden)-ruthenium – Komplexverbindung 2

Ausbeute: 676 mg (0.83 mmol = 83% d. Th.)
EA für C₄₅H₄₆Cl₂N₄Ru (814.86):
gefunden:
C 66.48; H 5.90; N 6.73;
berechnet:
C 66.33; H 5.69; N 6.88.

¹H-NMR (CD₂Cl₂/200 K): δ 20.26 (1H, s, Ru=CH), 8.13 (2H, br, o-H C₆H₅), 7.78–6.67 (29H, davon 2m-H und 1p-H von C₆H₅, 20H von NCHMePh, 2H von NCHMePh und 4H von NCH), 4.91 (2H, m, NCHMePh), 1.84 (3H, d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, NCHMePh), 1.81 (3H, d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, NCHMePh), 1.51 (3H, d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, NCHMePh), 1.21 (3H, d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, NCHMePh).
¹³C-NMR (CD₂Cl₂/200 K): δ 294.7 (Ru=CH), 186.0 und 185.6 (NCN), 151.2 (ipso-C von C₆H₅), 141.2, 140.3, 140.1 und 139.9 (ipso-C von NCHMePh), 133.1–125.9 (o-C, m-C, p-C von C₆H₅ und NCHMePh), 120.5, 119.9, 119.2 und

118.8 (NCH), 57.6, 57.4, 56.7 und 56.1 (NCHMePh), 22.2, 20.6, 20.4 und 20.3 (NCHMePh).

1c) Benzyliden-dichloro-bis(1,3-di-((R)-1'-naphthylethyl)imidazolin-2-yliden)-ruthenium – Komplexverbindung 3

5 Ausbeute: 792 mg (0.78 mmol = 78% d. Th.)

EA für $C_{61}H_{54}Cl_2N_4Ru$ (1015.1):

gefunden:

C 72.34; H 5.46; N 5.45;

berechnet:

10 C 72.18; H 5.36; N 5.52.

1H -NMR ($CD_2Cl_2/260$ K): δ 20.90 (1 H, s, Ru=CH), 8.99 (2H, br, o-H von C_6H_5), 8.2–5.6 (39H, davon 2m-H und 1p-H von C_6H_5 , 28H von NCHMeNaph, 4H von NCH und 4H von NCHMeNaph), 2.5–0.8 (12H, m, NCHMeNaph).

^{13}C -NMR ($CD_2Cl_2/260$ K): δ 299.9 (Ru=CH), 187.2 und 184.7 (NCN), 152.0 (ipso-C von C_6H_5), 136.0–124.0 (o-C, m-C, p-C von C_6H_5 und NCHMeNaph), 121.7, 121.0, 119.9 und 118.9 (NCH), 56.7, 56.1, 55.0 und 54.7 (NCHMeNaph),
15 24.7, 24.3, 21.0 und 20.0 (NCHMeNaph).

Für die folgenden Komplexe sind geringfügige Abweichungen von der allgemeinen Arbeitsvorschrift notwendig:

1d) (4-Chlorbenzyliden)-dichloro-bis(1,3-diisopropylimidazolin-2-yliden)-ruthenium – Komplexverbindung 4

20 Als Edukt wurde 1 mmol $(PPh_3)_2Cl_2Ru[CH(p-C_6H_4Cl)]$ eingesetzt. Die weitere Vorgehensweise entsprach der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Ausbeute: 535 mg (0.89 mmol = 89% d. Th.)

EA für $C_{24}H_{38}Cl_3N_4Ru$ (601.03):

gefunden:

25 C 48.13; H 6.33; N 9.24; berechnet:

C 47.96; H 6.37; N 9.32.

1H -NMR ($CD_2Cl_2/200$ K): δ 20.33 (1 H, s, Ru=CH), 8.25 (2H, d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, o-H von C_6H_4Cl), 7.63 (1H, t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, m-H von C_6H_4Cl), 7.15 (2H, br, NCH), 7.03 (2H, br, NCH), 5.97 (2H, spt, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, NCHMe₂), 3.73 (2H, spt, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, NCHMe₂), 1.64 (12H, d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, NCHMe₂), 1.11 (6H, d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, NCHMe₂), 0.75 (6H, d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, NCHMe₂).

30 ^{13}C -NMR ($CD_2Cl_2/200$ K): δ 295.6 (Ru=CH), 183.5 (NCN), 151.6 (ipso-C von C_6H_4Cl), 134.3 (p-C von C_6H_4Cl), 128.6 und 128.1 (o-C und m-C von C_6H_4Cl), 118.1 und 117.2 (NCH), 52.1 und 50.1 (NCHMe₂), 24.5, 23.8, 23.8 und 22.4 (NCHMe₂).

35 1e) Benzyliden-dichloro-bis(1,3-dicyclohexylimidazolin-2-yliden)-ruthenium – Komplexverbindung 5

1 mmol $(PPh_3)_2Cl_2Ru(=CHPh)$ wurden in 25 ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 2.2 equiv. 1,3-Dicyclohexylimidazolin-2-yliden in 5 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wurde 45 min bei RT gerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Anders als bei der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde das Rohprodukt durch Flashchromatographie gereinigt.

40 Ausbeute: 305 mg (0.42 mmol = 42% d. Th.)

EA für $C_{37}H_{54}Cl_2N_4Ru$ (726.84):

gefunden:

C 61.23; H 7.56; N 7.87;

45 berechnet:

C 61.14; H 7.49; N 7.71.

1H -NMR ($CD_2Cl_2/298$ K): δ 20.45 (1 H, s, Ru=CH), 8.31 (2H, d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, o-H von C_6H_5), 7.63 (1H, t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, p-H von C_6H_5), 7.34 (2H, t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, m-H von C_6H_5), 7.14 (2H, br, NCH), 7.00 (2H, br, NCH), 6.06 (2H, br, CH von NC_6H_{11}), 3.82 (2H, br, CH von NC_6H_{11}), 1.64 (12H, br, CH_2 von NC_6H_{11}), 0.93 (12H, br, CH_2 von NC_6H_{11}).

50 ^{13}C -NMR ($CD_2Cl_2/298$ K): δ 299.4 (Ru=CH), 182.9 (NCN), 152.0 (ipso-C von C_6H_5), 131.1, 129.8 und 129.1 (o-C, m-C und p-C von C_6H_5), 118.3 und 117.8 (br, NCH), 59.6 und 57.5 (br, CH von NC_6H_{11}), 35.7, 26.9 und 25.6 (br, CH_2 von NC_6H_{11}).

55 1f) Benzyliden-dichloro-(1,3-di-tert.-butylimidazolin-2-yliden)-(triphenylphosphin)-ruthenium – Komplexverbindung 6

1 mmol $(PPh_3)_2Cl_2Ru(=CHPh)$ wurden in 20 ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 1.1 equiv. 1,3-Di-tert.-butylimidazolin-2-yliden in 5 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei RT gerührt, anschließend auf ca. 2 ml eingeeengt, und das Rohprodukt wurde mit 25 ml Pentan ausgefällt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

60 Ausbeute: 493 mg (0.70 mmol = 70% d. Th.)

EA für $C_{36}H_{41}Cl_2N_2P_1Ru$ (704.69):

gefunden:

C 61.12; H 5.55; N 3.62; P 4.59;

berechnet:

65 C 61.36; H 5.86; N 3.98; P 4.38.

1H -NMR ($CD_2Cl_2/200$ K): δ 20.70 (1H, s, Ru=CH), 8.03 (2H, d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, o-H von C_6H_5), 7.50–6.95 (20H, davon 2m-H und 1p-H von C_6H_5 , 15H von PPh_3 und 2H von NCH), 1.86 (9H, s, $NCMe_3$), 1.45 (9H, s, $NCMe_3$).

^{13}C -NMR ($CD_2Cl_2/200$ K): δ 307.4 (br, Ru=CH), 178.3 (d, $J_{PC} = 86$ Hz, NCN), 151.5 (d, $J_{PC} = 4.5$ Hz, ipso-C von C_6H_5),

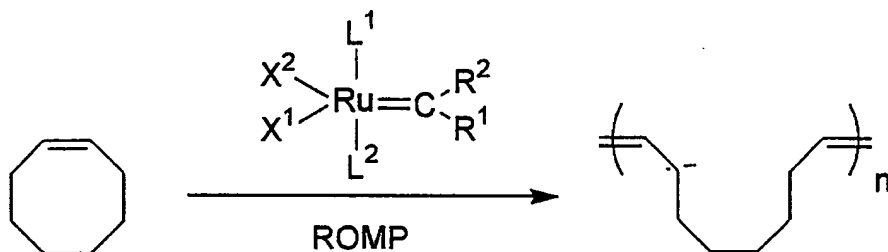
135.0 (m, o-C von PPh_3), 131.9 (m, ipso-C von PPh_3), 130.2 (s, p-C von PPh_3), 129.5, 128.6 und 128.1 (s, o-C, m-C und p-C von C_6H_5), 128.0 (m, m-C von PPh_3), 117.7 und 117.6 (NCH), 58.7 und 58.5 (NCMe_3), 30.0 und 29.5 (NCMe_3).
 ^{31}P -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/200\text{ K}$): δ 40.7 (s, PPh_3).

2) Anwendung der erfindungsgemäßen Komplexverbindung bei der Olefin-Metathese

Die im folgenden aufgeführten Beispiele demonstrieren das Potential der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen in der Olefin-Metathese. Der Vorteil dieser erfindungsgemäßen Komplexverbindungen verglichen mit phosphorhaltigen Komplexen liegt in der gezielten und kostengünstigen Variation der Reste R an den Stickstoffatomen der N-heterozyklischen Carbenliganden. Durch diese Maßschneidung der erfindungsgemäßen Katalysatoren bezogen auf individuelle Eigenschaften der zu metathesierenden Olefine können Aktivität wie Selektivität der Reaktion gesteuert werden.

2a) Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)

Als Beispiele dienen Norbornen, Cycloocten und funktionalisierte Norbornenderivate.



(4)

Typischer Reaktionsansatz für die Polymerisation von Cycloocten (bzw. Norbornen)

In eine Lösung von 3.6 mg (6.3 μmol) **1** in 0.5 ml Methylenchlorid wurden 410 μl (3.13 mmol) Cycloocten gegeben. Nach ca. 10 min hatte sich ein hochviskoses Gel gebildet, das nicht mehr gerührt werden konnte. Es wurde 1 ml Methylenchlorid zugesetzt. Diese Prozedur wurde immer dann wiederholt, wenn keine Rührerleistung mehr vorhanden war (insgesamt 3 ml Methylenchlorid). Nach 1 h wurden 5 ml Methylenchlorid zugegeben, dem geringe Mengen von tert-Butylether und 2,6-Ditert-butyl-4-methylphenol zugesetzt wurden. Nach weiteren 10 min wurde die Lösung in einen hohen Überschuß von Methanol langsam eingetropft, filtriert und im Hochvakuum über mehrere Stunden getrocknet. Ausbeute: 291 mg (2.64 mmol = 84.3% d. Th.).

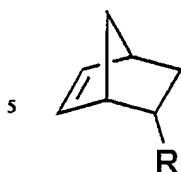
Tabelle 1

Polymerisation von Norbornen und Cycloocten

Beispiel	Komplex	Monomer	Verhältnis [Monomer] / [Kat.]	Reaktions- zeit t	Ausbeute
2.1a	1	Norbornen	100 : 1	1 min	91 %
2.1b	5	Norbornen	100 : 1	1 min	92 %
2.1c	1	Cycloocten	500 : 1	1 h	84 %
2.1d	1	Cycloocten	500 : 1	2 h	97 %
2.1e	5	Cycloocten	500 : 1	1 h	87 %

Typischer Reaktionsansatz für die Polymerisation von funktionalisierten Norbornenderivaten

Die Formel VIII veranschaulicht das Grundgerüst der in Tabelle 2 eingesetzten Norbornenderivate.



VIII

10
15
20 Zu einer Lösung von 3.6 mg (6.3 μ mol) **1** in 0.2 ml Methylenchlorid wurden 0.3 ml einer Lösung von 432 mg (3.13 mmol) 5-Carbonsäure-2-norbornen (Formel VIII mit R = CO₂H) in Methylenchlorid gegeben. Nach ca. 10 min hatte sich ein hochviskoses Gel gebildet, das nicht mehr gerührt werden konnte. Es wurden weitere 0.5 ml Methylenchlorid zugesetzt. Diese Prozedur wurde immer dann wiederholt, wenn keine Rührerleistung mehr vorhanden war. Nach 1 h wurden 5 ml Methylenchlorid zugegeben, dem geringe Mengen von tert-Butylether und 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol zugesetzt waren. Nach weiteren 10 min wurde die Lösung in einen hohen Überschuß von Methanol langsam eingetropft, filtriert und im Hochvakuum über mehrere Stunden getrocknet.

Ausbeute: 423 mg (3.06 mmol = 98.1% d. Th.).

Die Reaktionen bei 50°C erfolgten in analoger Weise in Dichlorethan statt in Methylenchlorid.

Tabelle 2

25 Polymerisation funktionalisierter Norbornenderivate

30

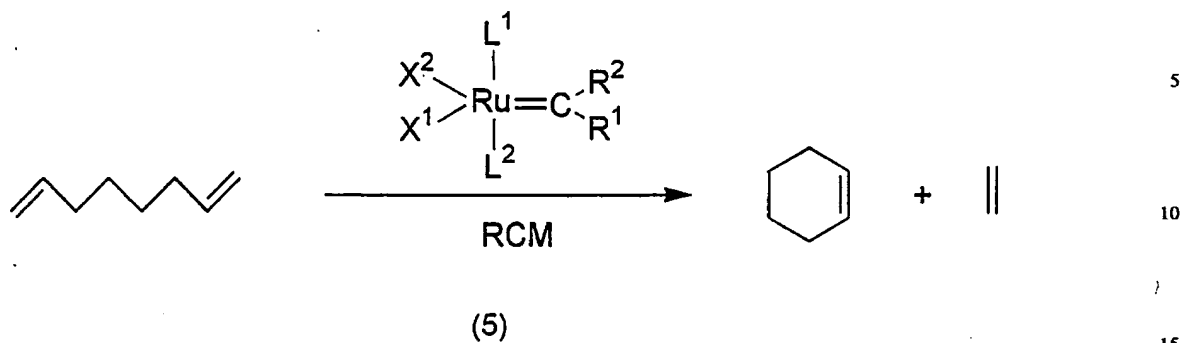
Beispiel	Komplex	Rest R in Formel VIII	T [°C]	Reaktions- zeit t	Ausbeute
35 2.1f	1	O ₂ CCH ₃	25	30 min	99 %
2.1g	1	CH ₂ OH	25	2 h	15 %
2.1h	1	CH ₂ OH	50	2 h	18 %
40 2.1i	1	CHO	25	2 h	36 %
2.1k	1	CHO	50	2 h	52 %
2.1l	1	COCH ₃	25	2 h	42 %
45 2.1m	1	COCH ₃	50	2 h	67 %
2.1n	1	CO ₂ H	25	2 h	98 %

50 Die Polymerisation von Norbornen erfolgte dabei in Sekundenfrist. Bei der Cyclooctenpolymerisation wurden innerhalb einer Stunde nahezu quantitative Umsätze erhalten (Tabelle 1). Unterschiede bezüglich der Aktivität sind durch Einsatz verschiedener Komplexe unter verdünnten Bedingungen nachweisbar und zeigen die Abhängigkeit der Aktivität vom Substitutionsmuster der eingesetzten Carbenliganden. Die hohe Stabilität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wird durch die Polymerisation funktionalisierter Norbornenderivate mit Ester, Alkohol, Aldehyd, Keton oder/und Carbonsäure demonstriert (Tabelle 2). Dabei konnten Monomere der allgemeinen Formel VIII mit R = CH₂OH, CHO und CO₂H erstmals polymerisiert werden.

60

65

2.2) Ringschluß-Metathese (RCM) von 1,7-Octadien



Typischer Reaktionsansatz für RCM von 1,7-Octadien

Eine Lösung von 3.6 mg (6.3 µmol) **1** in 2 ml Dichlorethan wurde mit 46 µl (0.31 mmol) 1,7-Octadien versetzt, und der Reaktionsansatz wurde in ein 60°C warmes Ölbad gegeben. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch GC/MS-analytisch untersucht.

Tabelle 3

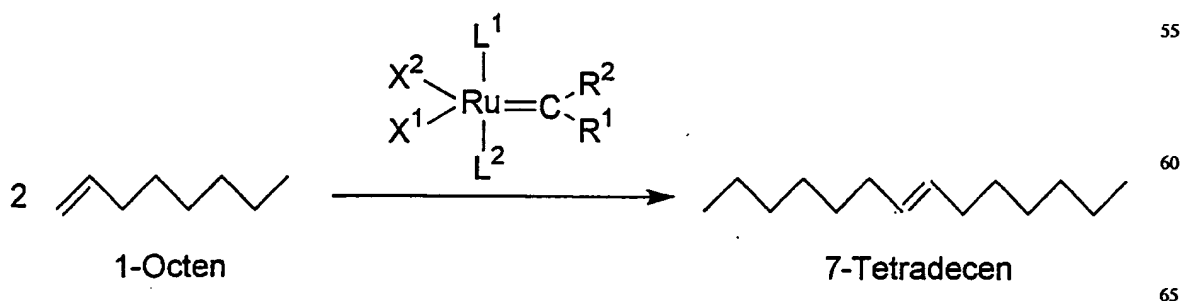
RCM von 1,7-Octadien (Octadien/Katalysator = 50 : 1)

Beispiel	Komplex	Lösungsmittel	T [°C]	Reaktions- zeit t	Ausbeute
2.2a	1	Methylenchlorid	25	5.5 h	51 %
2.2b	1	Methylenchlorid	25	24 h	70 %
2.2c	1	Dichlorethan	60	1 h	99 %
2.2d	2	Dichlorethan	60	1 h	99 %
2.2e	3	Dichlorethan	60	1 h	99 %
2.2f	5	Dichlorethan	60	1 h	99 %

Das Potential in der Ringschluß-Metathese wurde durch die Reaktion von 1,7-Octadien zu Cyclohexen unter Freisetzung von Ethylen veranschaulicht (Tabelle 3). Mit **1** wurde nach 5.5 h eine Ausbeute von 51% erzielt, bei 60°C wurden mit allen eingesetzten erfindungsgemäßen Komplexverbindungen sogar quantitative Umsätze erzielt.

2.3) Metathese acyclischer Olefine

A) Metathese von 1-Octen



Typischer Reaktionsansatz der Metathese von 1-Octen

Eine Lösung von 3.6 mg (6.3 μ mol) **1** in 2 ml Dichlorethan wurde mit 49 μ l (0.31 mmol) 1-Octen versetzt, und der Reaktionsansatz wurde in ein 60°C heißes Ölbad gegeben. Nach 3 h wurde das Reaktionsgemisch GC/MS-analytisch untersucht.

Tabelle 4

Homo-Metathese von 1-Octen (Octen/Katalysator = 50 : 1)

10

Beispiel	Komplex	T [°C]	Reaktions- zeit t	Umsatz von 1-Octen	Selektivität ^a
2.3a	2	60	1 h	31 %	98 %
2.3b	2	60	2 h	58 %	97 %
2.3c	1	60	1 h	83 %	73 %
2.3d	1	60	3 h	97 %	63 %

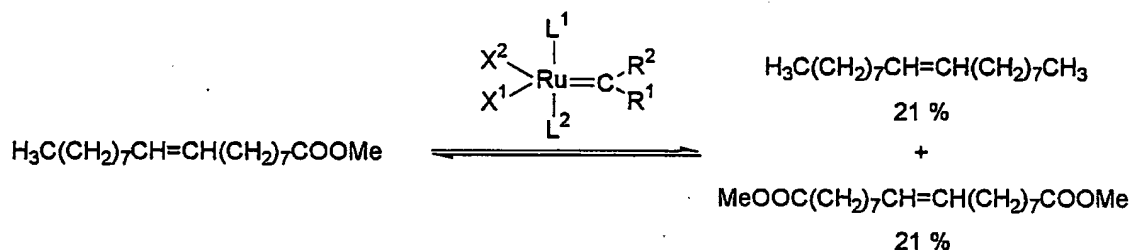
25

^a Die Selektivität gibt den Anteil an 7-Tetradecen gegenüber anderen metathetischen Produkten an

30

B) Metathese von Methyloleat

35



40

45

(7)

Typischer Reaktionsansatz für die Metathese von Methyloleat

50

Eine Lösung von 3.6 mg (6.3 μ mol) **1** in 0.5 ml Dichlorethan wurde mit 1.06 ml (3.13 mmol) Methyloleat versetzt, und der Reaktionsansatz wurde für 15 h in ein 60°C warmes Ölbad gegeben. Die GC/MS-Analyse ergab das in der Reaktionsgleichung (7) gezeigte Gleichgewicht von Metatheseprodukten.

55

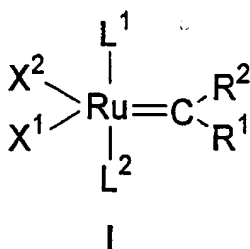
Die Metathese von terminalen und innenständigen Olefinen wurde durch die Homo-Metathese von 1-Octen und Methyloleat nachgewiesen. Bei der Metathese von Methyloleat als nativem Rohstoff kann das thermodynamische Gleichgewicht innerhalb von 15 h mit Katalysator **1** bei einem Olefin: Katalysator-Verhältnis von 500 : 1 nahezu erreicht werden. Bei der Metathese von 1-Octen wurde 7-Tetradecen nicht in allen Fällen als einziges Reaktionsprodukt erhalten. Eine NMR-spektroskopisch nachgewiesene Isomerisierung von 1-Octen zu 2-Octen und anschließende Olefin-Metathese ist für diesen Sachverhalt verantwortlich. Durch Homo- und Cross-Metathese von 1-Octen und 2-Octen wurde neben 7-Tetradecen auch als häufigstes Nebenprodukt 6-Tridecen und in geringen Mengen 6-Dodecen, 1-Hepten und 2-Nonen erhalten. Die Produktverteilung ist stark abhängig vom eingesetzten Katalysator. Im Fall von **2** wurde nahezu selektiv 7-Tetradecen erhalten; dagegen lieferte der aktivere Komplex **1** bei hohem Umsatz 7-Tetradecen nur mit einer Selektivität von 63%. Als Nebenprodukt wurde im wesentlichen 6-Tridecen aus der Cross-Metathese von 1-Octen mit 2-Octen erhalten.

60

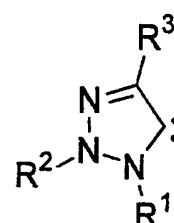
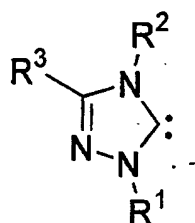
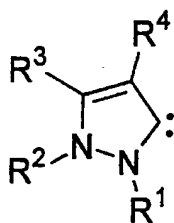
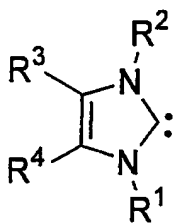
65

Patentansprüche

1. Komplexverbindung des Rutheniums der allgemeinen-Strukturformel I,



in der X^1 und X^2 gleich oder verschieden voneinander einen anionischen Liganden bedeuten,
 in der R^1 und R^2 gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, aber auch einen Cyclus aufweisen können,
 in der R^1 und R^2 für Wasserstoff oder/und für eine Kohlenwasserstoffgruppe stehen,
 wobei die Kohlenwasserstoffgruppen gleich oder unabhängig voneinander verschieden aus geradkettigen, verzweigten, cyclischen oder/und nicht cyclischen Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkynylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Silylresten bestehen,
 wobei in den Kohlenwasserstoff- oder/und Silylgruppen die Wasserstoffatome teilweise oder gänzlich durch eine Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Metallocenyl-, Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio- oder/und Sulfonylgruppe einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt sein können,
 in der der Ligand L^1 ein N-heterozyklisches Carben der allgemeinen Formeln II-V ist und in der der Ligand L^2 ein neutraler Elektronendonator ist, insbesondere ein N-heterozyklisches Carben der allgemeinen Formeln II-V oder ein Amin, Imin, Phosphan, Phosphit, Stibin, Arsin, Carbonylverbindung, Carboxylverbindung, Nitril, Alkohol, Ether, Thiol oder Thioether,



wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 in den Formeln II, III, IV und V gleich oder verschieden für Wasserstoff oder/und für Kohlenwasserstoffgruppen stehen,

wobei die Kohlenwasserstoffgruppen aus gleichen oder verschiedenen, cyclischen, nicht cyclischen, geradkettigen oder/und verzweigten Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkynylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und Arylresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bestehen, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch funktionelle Gruppen ersetzt sein kann, und wobei gegebenenfalls R^3 und R^4 für Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio- oder/und Sulfonylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden stehen kann.

2. Komplexverbindung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen Liganden X^1 und X^2 gleich oder verschieden Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, perhalogeniertes Tetraphenylborat, Tetrahalogenoborat, Hexahalogenophosphat, Hexahalogenoantimonat, Trihalogenomethansulfonat, Alkoxid, Carboxylat, Tetrahalogenoaluminat, Tertracarbonyl-Cobaltat, Hexahalogenoferrat(III), Tetrahalogenoferrat(III) oder/und Tetrahalogenopalladat(II) sind,

wobei Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, perfluoriertes Tetraphenylborat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Trifluormethansulfonat, Alkoxid, Carboxylat, Tetrachloroaluminat, Tertracarbonyl-Cobaltat, Hexafluoroferrat(III), Tetrachloroferrat(III) oder/und Tetrachloropalladat(II) bevorzugt sind und wobei unter den Pseudohalogeniden Cyanid, Rhodanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat und Isothiocyanat bevorzugt sind.

3. Komplexverbindung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln II, III, IV und V der Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffgruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 teilweise oder gänzlich durch Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt ist.

4. Komplexverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln II, III, IV und V R^3 und R^4 ein anneliertes Ringsystem darstellt.

5. Komplexverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß L^1 und L^2 einen Chelatliganden der allgemeinen Formel VI



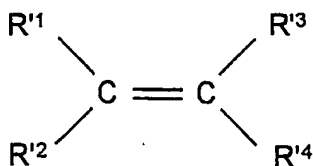
VI

ausbilden, wobei die mit Y bezeichneten Brückenglieder aus cyclischen, nicht cyclischen, geradkettigen oder/und verzweigten Resten aus der Gruppe von Alkylenresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylenresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkinylenresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylenresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Metallocenyl-, Borylen- und Silylenresten bestehen, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Metallocenyl-, Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio- oder/und Sulfonylgruppen, bevorzugt durch Alkyl-, Aryl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden substituiert ist.

6. Komplexverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Liganden der allgemeinen Formeln II, III, IV, V oder/und VI zentrale, axiale oder/und planare Chiralität aufweisen.

7. Komplexverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Strukturformel I R¹ bis R² für Wasserstoff, substituierte oder/und nichtsubstituierte Alkyl-, Alkenyl- oder/und Arylreste stehen, daß X¹ und X² Halogenid-, Alkoxid- oder/und Carboxylationen sind oder/und daß L¹ und L² für ein N-heterozyklisches Carben der allgemeinen Formel II stehen.

8. Verfahren zur Herstellung von acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und von cyclischen Olefinen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen jeweils entsprechend der allgemeinen Formel VII



VII

aus acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und aus cyclischen Olefinen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen jeweils entsprechend der allgemeinen Formel VII durch Olefin-Metathese-Reaktion in Gegenwart mindestens eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß

ein Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7 eingesetzt wird und daß R¹, R², R³ und R⁴ in der allgemeinen Formel VII für Wasserstoff oder/und Kohlenwasserstoffgruppen stehen,

wobei die Kohlenwasserstoffgruppe aus gleich oder unabhängig voneinander verschieden geradkettigen, verzweigten, cyclischen oder/und nicht cyclischen Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkynylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Metallocenyl- oder/und Silylresten besteht, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch eine funktionelle Gruppe ersetzt sein kann, wobei gegebenenfalls R¹, R², R³ und R⁴ für Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden stehen.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den eingesetzten oder/und herzustellenden Olefinen eine oder/und mehrere Doppelbindungen enthalten sind.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R², R³ und R⁴ in den Olefinen der allgemeinen Formel VII paarweise, einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden einen Cyclus ausbilden.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in den Olefinen der allgemeinen Formel VII der Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffgruppen R¹, R², R³ und R⁴ teilweise oder gänzlich durch Halogen-, Silyl-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeß mit oder ohne Lösungsmittel, jedoch vorzugsweise mit organischen Lösungsmitteln, durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren unter Zusatz einer Brönstedt-Säure, vorzugsweise von HCl, HBr, HI, HBF₄, HPF₆ oder/und Trifluoressigsäure, durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren unter Zusatz einer Lewis-Säure, vorzugsweise von BF₃, AlCl₃ oder/und ZnI₂, durchgeführt wird.